



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Patentschrift**
⑩ **DE 44 22 761 C 1**

⑤① Int. Cl.⁸:
C 01 G 33/00
C 01 G 35/00

②① Aktenzeichen: P 44 22 761.2-41
②② Anmeldetag: 29. 6. 94
④③ Offenlegungstag: —
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 7. 3. 96

DE 44 22 761 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:
H.C. Starck GmbH & Co KG, 38642 Goslar, DE

⑦② Erfinder:
Behrens, Dieter, 38667 Bad Harzburg, DE; Bludßus,
Walter, Dipl.-Chem. Dr., 38667 Bad Harzburg, DE;
Reichert, Karlheinz, Dipl.-Chem. Dr., 38315 Hornburg,
DE; Tröger, Harald, 38642 Goslar, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
DE 34 28 788 C2

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Tantal- und/oder Nioboxidhydrat sowie deren Verwendung

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kugelförmigem Tantal- oder Nioboxidhydrat oder Tantal- oder Nioboxid sowie hieraus erhaltenen Metalltantalaten oder -niobaten sowie deren Verwendung.

DE 44 22 761 C 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kugelförmigem Tantal- oder Nioboxidhydrat oder Tantal- oder Nioboxid sowie hieraus erhaltenen Metalltantalaten oder -niobaten sowie deren

5 Verwendung.

Kugelförmiges Tantaloxid ist erhältlich durch Hydrolyse von tantalorganischen Verbindungen nach dem Sol-Gel-Verfahren (Chem. Mater. 1991, 3, 335—339). Da dieser Weg aber sehr teuer ist, hat diese Methode bisher keine große ökonomische Bedeutung erlangt. Alle bisher bekannten Fällungsreaktionen über den fluoridbzw. Chloridweg führen nicht zu kugelförmigen Produkten.

10 Aus der JP-A 1/115820 ist bekannt, daß durch Zugabe eines Gemisches von NH_3 und $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ Hydroxide mit niedrigem Fluorgehalt hergestellt werden, wenn man die saure Lösung in die vorgelegte basische Reagenslösung einträgt und dabei den basischen Bereich nicht verläßt. Dabei erhält man die bereits bekannten unterschiedlichen kristallinen Formen des Ta_2O_5 , jedoch keine Kugeln. Derartige Produkte weisen ein nur mangelhaftes Sinter- und Schrumpungsverhalten auf und sind daher als Vorstoffe z. B. für elektrokeramische Bauteile

15 weniger gut geeignet.

Aus der DE-A 34 28 788 ist weiterhin bekannt, daß durch kontinuierliches Vermischen einer flußsauren Tantal- oder Niob-Lösung mit flüssigem oder gasförmigem Ammoniak bei einem konstanten pH-Wert, z. B. $9,1 \pm 0,1$ für die Fällung von Niobhydroxid oder $8,4 \pm 0,1$ für die Fällung von Tantalhydroxid, fluoridarme Tantal- oder Niobhydroxide gefällt werden können, die eine abgerundete Kornform aufweisen. Ein großer Nachteil dieses Verfahrens ist die erforderliche genaue pH-Wert-Kontrolle und -Steuerung. Einerseits ist die Steuerung des pH-Wertes in diesem engen pH-Bereich sehr aufwendig und nur schwierig zu kontrollieren und andererseits werden die aus Glas bestehenden pH-Elektroden durch die stark fluorid-enthaltenden Lösungen sehr schnell

20 angegriffen. Beide Faktoren führen vermehrt zu Fehlchargen in der Produktion. Die nach diesem Verfahren hergestellten Pulver bestehen aus sehr großen Agglomeraten, deren Größe 10 bis $30 \mu\text{m}$ beträgt. Diese Agglomerate weisen eine abgerundete Form auf, während die Primärkörner die bekannte Morphologie des Tantal- bzw. Niobhydroxides zeigen. Diese sehr groben Pulver genügen nicht den Anforderungen für Anwendungen in der Elektrokeramik.

Es war daher die Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung kugelförmiger Tantal- oder Nioboxide bereitzustellen, welches die beschriebenen Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist.

30 Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß kugelförmige, fluoridarme Tantalhydroxid bzw. Ta_2O_5 , aber auch Niobhydroxid und Nb_2O_5 erhalten wird, wenn eine Ammoniumcarbonatlösung in tantal- oder niobhaltige saure Fluoridlösungen eingetragen wird, bis die Lösungen pH-Werte von >7 aufweisen. Ein solches Verfahren ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Bevorzugt wird dabei die erfindungsgemäße Fällungsreaktion so durchgeführt, daß eine also gesättigte Ammoniumcarbonatlösung zu der klaren sauren Metallfluoridlösung gegeben wird, man die Reaktion aus dem sauren in den basischen Bereich hinüberführt. Man erhält dann gut

35 filtrierbare Oxidhydrate, die sich sehr leicht auswaschen lassen und deren Primärpartikel eine Kugelform aufweisen. Nach der Überführung der Hydroxide in die Oxide durch Kalzination bleibt die kugelige Struktur erhalten. Diese kugelige Struktur bleibt sogar auch dann erhalten, wenn man das besagte Hydroxid zur Umsetzung mit anderen Metalloxiden oder Metallcarbonaten einsetzt, um Folgeprodukte herzustellen. Es bilden sich

40 hierbei die Mischoxide bzw. Metall-Tantalate oder -Niobate unter Beibehaltung der Kugelform. Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich in der Weise besonders wirtschaftlich durchführen, indem bei der Reaktion freigesetztes CO_2 in NH_3 -Wasser eingeleitet wird und sich dabei mit dem NH_3 umsetzt, welches für die nächste Fällung verwendet wird.

Gegenstand dieser Erfindung ist auch die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten kugelförmigen Tantal- oder Nioboxidhydrate oder -oxide, wobei diese mit stöchiometrischen Mengen von Metalloxiden oder -hydroxiden gemischt und kalziniert und so zu kugelförmigen Metalltantalaten oder

45 -niobaten umgesetzt werden. Sowohl die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Tantal- oder Nioboxide oder -Oxidhydrate als auch die daraus hergestellten Tantalate und Niobate zeichnen sich aus durch ihr gutes Sedimentations- bzw. Filtrierverhalten, geringe Fluoridgehalte, eine enge Korngrößenverteilung und geringe Pulveroberflächen mit BET-Werten $<1 \text{ m}^2/\text{g}$.

Im folgenden wird die Erfindung beispielhaft beschrieben, ohne daß hierin eine Einschränkung zu sehen ist.

Beispiel 1

55 Eine tantalfluoridhaltige Lösung (ca. $120 \text{ g Ta}_2\text{O}_5/\text{l}$) wurde mit einer gesättigten Ammoniumcarbonatlösung bis pH 8,5 versetzt. Das bei der Reaktion frei gesetzte CO_2 wurde in 25%ige NH_3 -Lösung geleitet und dabei wieder zu Ammoniumcarbonat umgesetzt. Das gefällte Oxidhydrat wurde auf einer Nutsche filtriert und mit verdünnter NH_3 -Lösung bzw. mit Wasser nach bekannten Verfahren gewaschen, dann getrocknet und bei 850°C kalziniert. Sowohl das getrocknete Ta-Oxidhydrat als auch das geglähte Oxid zeigen in REM-Aufnahmen (Fig. 1) Primärteilchen in Kugelform von ca. $1 \mu\text{m}$ Durchmesser.

65

Kugelform lt. REM (%)	>90
Klopfichte (g/cm ³)	2,2
Schüttdichte (g/inch ³)	15,8
BET (m ² /g *)	0,7
Korngrößenverteilung (µm)	
d 90 %	2,7
d 50 %	1,9
d 10 %	1,3
F im Oxidhydroxid (ppm)	300
F im Oxid (900°C/2h) (ppm)	<5

*) bestimmt nach der N₂-1-Punkt-Methode (DIN 66 131) Punkt 7.

Verfahrensweise:

Entgasungsmethode; Ausheizbedingungen

Probe wird 10 Minuten mit gasförmigem Stickstoff gespült

Probe wird 30 Minuten bei 250°C unter Stickstoffatmosphäre ausgeheizt

Probe wird 10 Minuten mit gasförmigem Stickstoff gespült bis auf Raumtemperatur

Verwendetes Verfahren, verwendetes Gerät, Berechnungsverfahren

Gas-Sorption, volumetrische Messung

AREAmeter II von Ströhlein

BET-Einpunktauswertung nach Haul und Dumbgen

Meßgas mit Qualitätsangabe (Reinheitsgrad) Stickstoff mindestens 4.6

Meßtemperatur (Kältebad); Raumtemperatur; Atmosphärendruck

Meßtemperatur – 196°C (flüssiger Stickstoff)

Raumtemperatur 22°C (Klimaraum)

aktueller Atmosphärendruck, gemessen mit Meteorograph

Beispiel 2

Eine niobfluoridhaltige Lösung (ca. 120 g Nb₂O₅/l) wurde mit einer 25%igen NH₃-Lösung bis pH 6 versetzt. Anschließend wurde eine gesättigte Ammoniumcarbonatlösung, die mit 5 Vol-% einer 25%igen NH₃-Lösung angereichert ist, solange hinzugegeben bis ein pH-Wert von 9 erreicht ist. Das gefällte Oxidhydrat wurde auf der Nutsche mit verdünnter NH₃-Lösung und Wasser nach bekannten Verfahren gewaschen, getrocknet und 2 h bei 850°C kalziniert. Sowohl das getrocknete Oxidhydrat als auch das kalzinierte Oxid zeigt in REM-Aufnahmen Primärteilchen in Kugelform von ca. 0,1 µm Durchmesser.

Kugelform lt. REM (%)	>90
Klopfichte (g/cm^3)	1,0
Schüttdichte (g/inch^3)	6,9
BET (m^2/g)	3
Korngrößenverteilung (μm)	
d 90 %	3,8
d 50 %	1,7
d 10 %	1
F im Oxidhydroxid (ppm)	550

Beispiel 3

Eine niobfluoridhaltige Lösung (ca. 120 g $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{l}$) wurde mit einer 25%igen NH_3 -Lösung bis pH 6 versetzt. Anschließend wurde eine gesättigte Ammoniumcarbonatlösung bis pH 9 zugegeben. Das nach 2 Tagen auskristallisierte Oxidhydrat wurde auf der Nutsche mit verdünnter NH_3 -Lösung und Wasser nach bekannten Verfahren gewaschen, getrocknet und 2 h bei 850°C kalziniert.

Sowohl das getrocknete Oxidhydrat als auch das kalzinierte Oxid zeigt in REM-Aufnahmen (Fig. 2) Primärteilchen in Kugelform von ca. 1 μm Durchmesser.

Kugelform lt. REM (%)	>90
Klopfichte (g/cm^3)	1,1
Schüttdichte (g/inch^3)	10,3
BET (m^2/g)	1,1
Korngrößenverteilung (μm)	
d 90 %	8,4
d 50 %	5
d 10 %	3
F im Oxidhydroxid (ppm)	730

Beispiel 4

300 g filterfeuchtes Tantaloxidhydrat (41,5% Ta-Gehalt) wurden mit 25,54 g Li_2CO_3 (18,7% Li-Gehalt) versetzt und für 1 h in einem Mischer homogenisiert. Anschließend wurde das pastöse Substanzgemisch getrocknet und bei 1000°C für 2 Stunden kalziniert.

Man erhält dabei ein phasenreines Lithiumtantalat mit sphärischem Primärkorn von ca. 1 μm Durchmesser.

Kugelform lt. REM (%)	>90
Klopfichte (g/cm^3)	1,6
Schüttdichte (g/inch^3)	12
BET (m^2/g)	0,81
Korngrößenverteilung (μm)	
d 90 %	9,8
d 50 %	5
d 10 %	2,8

Beispiel 5

2000 g filterfeuchtes Tantaloxidhydrat (41,5% Ta-Inhalt) wurden mit 255,2 g Zinkhydroxidcarbonat (59,8% Zn-Inhalt) und 1381,4 g Bariumcarbonat zusammen mit 1500 ml Wasser in einem Thyssen-Henschel-Mischer für 30 min. homogenisiert. Das pastöse Substanzgemisch wurde nach dem Trocknen 2 h bei 1000°C kalziniert. Das dabei erhaltene phasenreine Bariumzinkantalat weist ein sphärisches Primärkorn mit ca. 1 μm Durchmesser auf (Fig. 3).

Kugelform lt. REM (%)	>90
Klopfichte (g/cm^3)	2
Schüttdichte (g/inch^3)	16,5
BET (m^2/g)	0,33
Korngrößenverteilung (μm)	
d 90 %	9,5
d 50 %	5,4
d 10 %	2,6

Beispiel 6

3000 g Tantaloxidhydrat (74,19% Ta-Inhalt) wurden mit 705,4 g Zinkhydroxidcarbonat (57% Zn-Inhalt) und 3500 ml Wasser in einem Thyssen-Henschel-Mischer für 30 Min homogenisiert. Das pastöse Substanzgemisch wurde nach dem Trocknen 2 h bei 1000°C kalziniert.

Das dabei erhaltene phasenreine Zinkantalat weist ein sphärisches Primärkorn mit ca. 1 μm Durchmesser auf.

Kugelform lt. REM (%)	>90
Klopfichte (g/cm^3)	1,8
Schüttdichte (g/inch^3)	14,0
BET (m^2/g)	0,36
Korngrößenverteilung (μm)	
d 90 %	11,0
d 50 %	6,2
d 10 %	3,5

Beispiel 7

3000 g Tantaloxidhydrat (74,19% Ta-Inhalt) wurden mit 850,1 g Kaliumcarbonat (56,58% K-Inhalt) und 2500 ml Wasser in einem Thyssen-Henschel-Mischer für 30 Min homogenisiert. Das pastöse Substanzgemisch wurde nach dem Trocknen 2 h bei 1000°C kalziniert.

Das dabei erhaltene phasenreine Kaliumtantalat weist ein sphärisches Primärkorn mit ca. 1 μm Durchmesser auf.

Kugelform lt. REM (%)	>90
Klopfichte (g/cm^3)	1,9
Schüttdichte (g/inch^3)	15,9
BET (m^2/g)	0,31
Korngrößenverteilung (μm)	
d 90 %	11,0
d 50 %	6,8
d 10 %	3,8

Beispiel 8

5000 g filterfeuchtes Nioboxidhydrat (25% Nb-Inhalt) wurden mit 497,1 g Lithiumcarbonat (18,8% Li-Inhalt) und 1000 ml Wasser in einem Thyssen-Henschel-Mischer für 30 Min homogenisiert. Das pastöse Substanzgemisch wurde nach dem Trocknen 6 h bei 850°C kalziniert.

Das dabei erhaltene phasenreine Lithiumniobat weist ein sphärisches Primärkorn mit ca. 1 μm Durchmesser auf.

Kugelform lt. REM (%)	>90
Klopfichte (g/cm^3)	
Schüttdichte (g/inch^3)	5,4
BET (m^2/g)	1,5
Korngrößenverteilung (μm)	
d 90 %	4,2
d 50 %	2,5
d 10 %	1,7

Beispiel 9

5000 g filterfeuchtes Nioboxidhydrat (25% Nb-Inhalt) wurden mit 929,7 g Kaliumcarbonat (56,58% K-Inhalt) und 1000 ml Wasser in einem Thyssen-Henschel-Mischer für 30 Min homogenisiert. Das pastöse Substanzgemisch wurde nach dem Trocknen 6 h bei 850°C kalziniert.

Das dabei erhaltene phasenreine Kaliumniobat weist ein sphärisches Primärkorn mit ca. 1 μm Durchmesser auf.

Kugelform lt. REM (%)	>90
Klopfichte (g/cm^3)	
Schüttdichte (g/inch^3)	7,0
BET (m^2/g)	<2
Korngrößenverteilung (μm)	
d 90 %	3,5
d 50 %	2,0
d 10 %	1,2

Beispiel 10

5000 g filterfeuchtes Nioboxidhydrat (25% Nb-Inhalt) wurden mit 290 g Magnesiumhydroxidcarbonat (57,5% Mg-Inhalt) und 2500 ml Wasser in einem Thyssen-Henschel-Mischer für 30 Min homogenisiert. Das pastöse Substanzgemisch wurde nach dem Trocknen 6 h bei 850°C kalziniert.

Das dabei erhaltene phasenreine Magnesiumniobat weist ein sphärisches Primärkorn mit ca. 1 μm Durchmesser auf (Fig. 4).

Kugelform lt. REM (%)	>90
Klopfichte (g/cm^3)	
Schüttdichte (g/inch^3)	6,4
BET (m^2/g)	5,8
Korngrößenverteilung (μm)	
d 90 %	2,0
d 50 %	1,0
d 10 %	0,5

Beispiel 11

2000 g filterfeuchtes Nioboxidhydrat (25% Nb-Inhalt) wurden mit 734,5 g Nickelcarbonatpaste (21,5% Ni-Inhalt) und 500 ml Wasser in einem Thyssen-Henschel-Mischer für 30 Min homogenisiert. Das pastöse Substanzgemisch wurde nach dem Trocknen 6 h bei 850° C kalziniert.

Das dabei erhaltene phasenreine Nickelniobat weist ein sphärisches Primärkorn mit ca. 1 μm Durchmesser auf (Fig. 5).

Kugelform lt. REM (%)	>90
Klopfichte (g/cm^3)	
Schüttdichte (g/inch^3)	6,7
BET (m^2/g)	3,9
Korngrößenverteilung (μm)	
d 90 %	2,5
d 50 %	1,3
d 10 %	0,6

Beispiel 12

3000 g filterfeuchtes Nioboxidhydrat (25% Nb-Inhalt) wurden mit 513,2 g Zinkhydroxidcarbonat (54% Zn-Inhalt) und 2389,6 g Bariumcarbonat (69,59% Ba-Inhalt) zusammen mit 3000 ml Wasser in einem Thyssen-Henschel-Mischer für 30 Min homogenisiert.

Das pastöse Substanzgemisch wurde nach dem Trocknen 6 h bei 850° C kalziniert.

Das dabei erhaltene phasenreine Bariumzinkniobat weist ein sphärisches Primärkorn mit ca. 1 μm Durchmesser auf.

Kugelform lt. REM (%)	>90
Klopfichte (g/cm^3)	
Schüttdichte (g/inch^3)	9,1
BET (m^2/g)	<2
Korngrößenverteilung (μm)	
d 90 %	4,0
d 50 %	2,2
d 10 %	1,4

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von kugelförmigem Tantal- oder Nioboxidhydrat oder Tantal- oder Nioboxid, dadurch gekennzeichnet, daß eine CO_2 -haltige Ammoniaklösung in tantal- oder niobhaltige saure Fluoridlösungen eingetragen wird, bis die Lösungen pH-Werte von > 7 aufweisen.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Reaktion freigesetztes CO_2 in NH_3 -Wasser eingeleitet wird und sich dabei mit dem NH_3 umsetzt, welches dann für die nächste Fällung verwendet wird.
3. Verwendung der gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2 hergestellten kugelförmigen Tantal- oder Nioboxidhydrate oder -oxide, dadurch gekennzeichnet, daß diese mit stöchiometrischen Mengen von Metalloxiden oder -hydroxiden gemischt und kalzinieren und so zu kugelförmigen Metalltantallaten oder -niobaten umgesetzt werden.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

Fig. 1

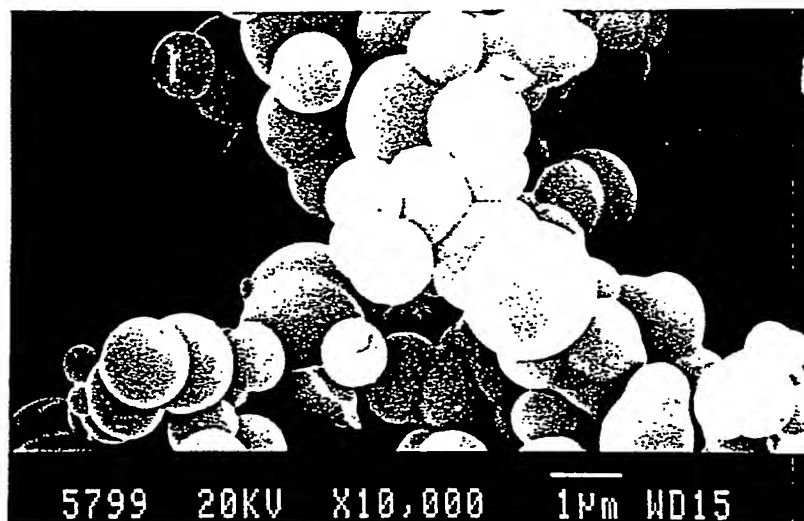


Fig. 2

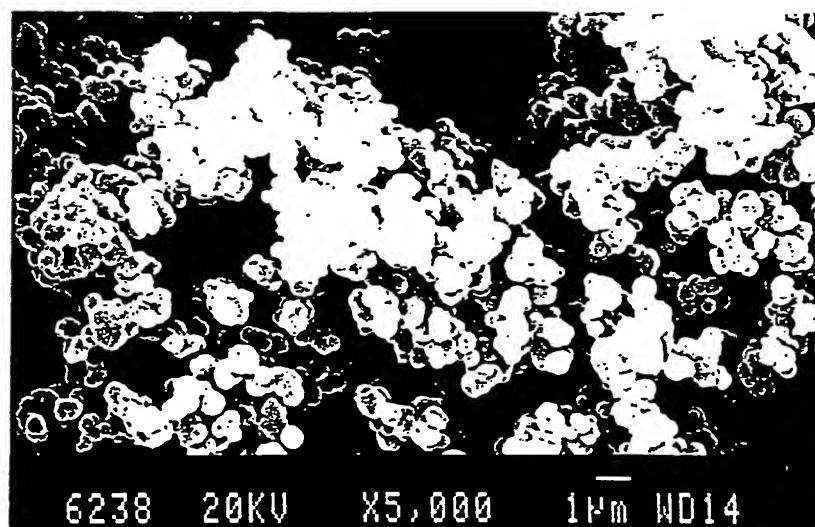


Fig. 3

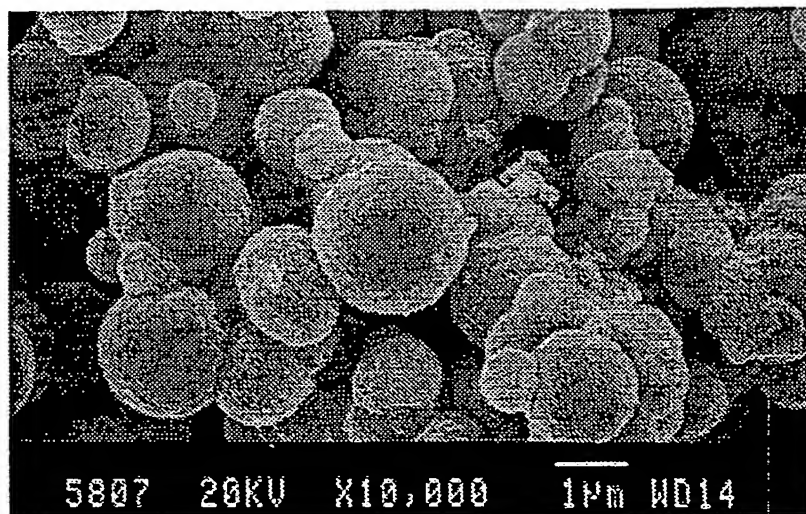


Fig. 4

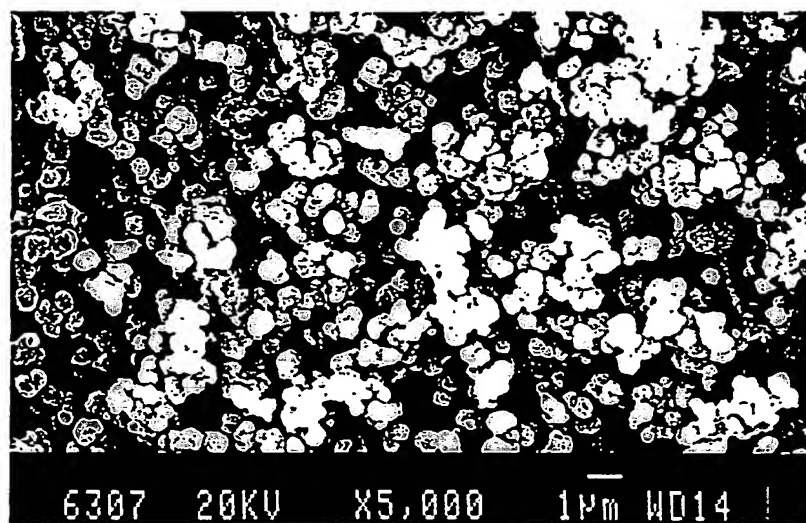
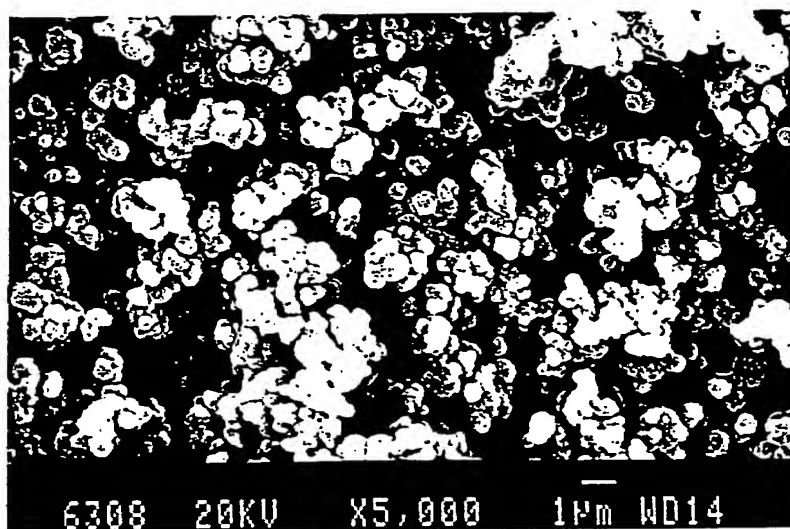


Fig. 5



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)